



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 43 21 205 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 21 205.0  
㉔ Anmeldetag: 25. 6. 93  
㉔ Offenlegungstag: 5. 1. 95

㉔ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 J 13/14**  
C 08 F 20/08  
C 08 F 22/04  
C 08 F 12/22  
C 08 F 2/22  
B 41 M 5/165.  
A 61 K 9/50  
C 09 D 11/00  
A 01 N 25/28  
// B 01 F 17/00, C 09 B  
67/02, 67/08, C 11 D  
17/00, C 09 K 19/02,  
15/00

DE 43 21 205 A 1

㉔ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:  
Ekkehard, Jahns, Dr., 69493 Hirschberg, DE; Dames,  
Burkhardt, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

㉔ Mikrokapseln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

- ㉔ Mikrokapseln, die aus einem Kern und einer Schale aus einem Polymerisat aufgebaut sind, wobei der Kern mindestens ein in Wasser emulgierbares Öl enthält, und die erhältlich sind durch Polymerisieren von öllöslichen Monomergemischen, die
- (a) 1 bis 100 Gew.-% Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, 4-Vinylbenzoesäureanhydrid, gemischte Carbonsäureanhydride, Mischungen der genannten Anhydride und/oder mehr als 40 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,
- (b) 0 bis 99 Gew.-% mindestens eines von den Monomeren der Gruppe (a) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (c) 0 bis 80 Gew.-% an vernetzend wirkenden Monomeren, die mindestens zwei monoethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen, und
- (d) 0 bis 20 Gew.-% wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere
- enthalten, in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren, wobei man gegebenenfalls während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches ...
- Herstellung der Mikrokapseln durch Polymerisieren der oben genannten Monomergemische in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren, wobei man gegebenenfalls während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches ...

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

DE 43 21 205 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mikrokapseln, die aus einem Kern und einer Schale aus einem Polymerisat aufgebaut sind, wobei der Kern mindestens ein in Wasser emulgierbares Öl enthält, Verfahren zur Herstellung der Mikrokapseln durch Polymerisieren von öllöslichen Monomeren in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren und Verwendung der Mikrokapseln zur kontrollierten Freisetzung des Kernmaterials der Mikrokapseln als Wirksubstanz durch Zerstörung ihrer Schale.

Aus der EP-B-0 198 089 sind Mikrokapseln bekannt, die als Kernmaterial ein Öl, wie Toluol und als Schale ein vernetztes Polymerisat enthalten. Gemäß den Angaben in Beispiel 1 werden solche Teilchen durch Polymerisieren einer Lösung von 4-Vinylpyridin, Divinylbenzol, Styrol und n-Butylacrylat in Toluol in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion in Gegenwart von 3,5,5-Trimethylhexanoylperoxid als Polymerisationsinitiator hergestellt. Die Mikrokapseln haben einen mittleren Teilchendurchmesser von 10 µm. Die Ölphase kann aus den Teilchen durch Lagern an der Luft oder durch Erhitzen entfernt werden. Man erhält Hohlteilchen, die als Füllstoff oder als lichtstreuendes polymeres Weißpigment verwendet werden können.

Aus der EP-A-0 457 154 sind Mikrokapseln bekannt, die dadurch hergestellt werden, daß man eine Mischung aus einem Kohlenwasserstofföl, Alkylacrylaten und gegebenenfalls Vernetzern in Wasser emulgiert und die so erhältliche Öl-in-Wasser-Emulsion in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren polymerisiert. Die Ölphase kann beispielsweise Farbbildner oder andere Wirkstoffe enthalten. Farbbildner enthaltende Mikrokapseln werden beispielsweise zur Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wie Formularsätzen verwendet. Die Mikrokapseln werden gemäß Stand der Technik durch Druckeinwirkung oder Erhitzen zerstört und setzen dabei den im Kern enthaltenen Wirkstoff frei.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mikrokapseln zur Verfügung zu stellen, deren Schale zusätzlich durch Einwirkung von Reagenzien geöffnet werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit Mikrokapseln gelöst, die aus einem Kern und einer Schale aus einem Polymerisat aufgebaut sind, wobei der Kern mindestens ein in Wasser emulgierbares Öl enthält.

Diese Mikrokapseln sind erhältlich durch Polymerisieren von öllöslichen Monomergemischen, die

(a) 1 bis 100 Gew.-% Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, 4-Vinylbenzoesäureanhydrid, gemischte Carbonsäureanhydride, Mischungen der genannten Anhydride und/oder mehr als 40 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,

(b) 0 bis 99 Gew.-% mindestens eines von den Monomeren der Gruppe (a) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

(c) 0 bis 80 Gew.-% an vernetzend wirkenden Monomeren, die mindestens zwei monoethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen, und

(d) 0 bis 20 Gew.-% wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere

enthalten, in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren, wobei man gegebenenfalls während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches kontinuierlich oder periodisch erhöht.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man öllösliche Monomergemische, die

(a) 1 bis 100 Gew.-% Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, 4-Vinylbenzoesäureanhydrid, gemischte Carbonsäureanhydride, Mischungen der genannten Anhydride und/oder mehr als 40 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,

(b) 0 bis 99 Gew.-% mindestens eines von den Monomeren der Gruppe (a) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und

(c) 0 bis 80 Gew.-% an vernetzend wirkenden Monomeren, die mindestens zwei monoethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen, und

(d) 0 bis 20 Gew.-% wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere

enthalten, in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert, wobei man gegebenenfalls während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches kontinuierlich oder periodisch erhöht.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der oben beschriebenen Mikrokapseln zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen, die im Kernmaterial der Mikrokapseln enthalten sind, durch Zerstörung ihrer Schale infolge der Einwirkung von Basen.

Die Schale der Mikrokapseln ist aus einem Polymerisat aufgebaut, das Carbonsäureanhydridgruppen enthält. Obwohl die monomeren Carbonsäureanhydride sehr empfindlich gegen Hydrolyse sind und bereits bei Kontakt mit Wasser in die entsprechenden Carbonsäuren übergehen, erhält man erfindungsgemäß überraschenderweise Mikrokapseln, deren Polymerisatschale Anhydridgruppen enthält.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen 1 bis 100 Gew.-% Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, 4-Vinylbenzoesäureanhydrid oder Mischungen der genannten Anhydride in Betracht. Es ist selbstverständlich auch möglich, gemischte Anhydride, z. B. solche aus Acrylsäure und Methacrylsäure, oder aus 4-Vinylbenzoesäure und Acrylsäure oder aus 4-Vinylbenzoesäure und Methacrylsäure einzusetzen. Als Monomer der Gruppe (a) kommt außerdem Maleinsäureanhydrid in Mengen von mindestens 40 Gew.-% in Betracht. Es kann auch in Mischung mit den anderen Carbonsäu-

reanhydriden eingesetzt werden. Als Monomere der Komponente (a) verwendet man vorzugsweise 45 bis 100 Gew.-% Acrylsäureanhydrid und/oder Methacrylsäureanhydrid.

Die Monomeren der Gruppe (b) werden gegebenenfalls eingesetzt und können bis zu 99 Gew.-% in den zur Polymerisation eingesetzten Monomergemischen enthalten sein. Hierbei handelt es sich um monoethylenisch ungesättigte Monomere, die von den Monomeren der Gruppe (a) verschieden sind und die unter den Polymerisationsbedingungen nicht mit den Anhydridgruppen der Monomeren (a) reagieren. Geeignete Monomere dieser Art sind beispielsweise Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkoholen, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylacrylat, Palmithylacrylat, Stearylmethacrylat und Palmithylmethacrylat, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylpyridin, Methacrylnitril, Methacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Vinylcyclohexan, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 2-Hydroxypropylacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat.

Die Monomeren der Gruppe (b) werden, sofern sie bei der Polymerisation eingesetzt werden, in Mengen bis zu 99 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 55 Gew.-% verwendet. Bevorzugt eingesetzte Monomere der Gruppe (b) sind Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Styrol, Vinylacetat und Vinylpyridin.

Als Monomere der Gruppe (c) kommen vernetzend wirkende Monomere, die mindestens zwei monoethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen, in Betracht. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Acrylsäure- und Methacrylsäureester, die sich von zweiwertigen 2 bis 24 C-Atome enthaltenden Alkoholen ableiten, z. B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butandiolacrylat, 1,4-Butandiolmethacrylat, 1,6-Hexandiolacrylat und 1,6-Hexandiolmethacrylat, Divinylbenzol, Methallylmethacrylamid, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Methylenbisacrylamid, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittrialylether, Pentaerythrittetraacyrat und Pentaerythrittetramethacrylat. Wie bei den Monomeren der Gruppen (a) und (b), so können auch die Monomeren der Gruppe (c) gegebenenfalls in Form von Mischungen eingesetzt werden. Die Monomeren der Gruppe (c) werden gegebenenfalls mitverwendet und können bis zu 80 Gew.-% in der zur Polymerisation eingesetzten Monomermischung enthalten sein.

Die Monomeren der Gruppe (c) sind vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% in der zur Polymerisation eingesetzten Monomermischung enthalten. Die Verwendung dieser Monomeren bewirkt, daß sich die Mikrokapselwände bei Einwirkung von wäßrigen Basen nicht vollständig darin auflösen sondern nur mehr oder weniger stark quellen. Durch das Quellen wird die Mikrokapselwand für das Kernmaterial durchlässiger, so daß über die Menge des eingesetzten Vernetzers eine kontrollierte Freisetzung des Kernmaterials über einen längeren Zeitraum ermöglicht wird. In kleineren Mengen, d. h. bis zu etwa 10 Gew.-% an Monomer der Gruppe (c) in der Monomermischung, bewirkt ein Vernetzer eine verzögerte Freisetzung des Kernmaterials und des darin gegebenenfalls gelösten Wirkstoffs nach der Hydrolyse der Schale der Mikrokapseln. Größere Mengen an Vernetzer führen im allgemeinen zu einer langsameren Freigabe des Kernmaterials bei alkalischer Hydrolyse.

Die Schale der Mikrokapseln kann gegebenenfalls durch Mitverwendung von Monomeren der Gruppe (d) bei der Polymerisation weiter modifiziert werden. Monomere der Gruppe (d) sind polar und gut wasserlöslich. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat und Acrylnitril. Diese Gruppe von Monomeren kann gegebenenfalls in den zur Polymerisation eingesetzten Monomermischungen enthalten sein und wird in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, verwendet.

Der Kern der Mikrokapseln enthält mindestens ein in Wasser emulgierbares Öl. Dieses Öl ist das Lösemittel für die bei der Polymerisation eingesetzten Monomermischungen (a) und gegebenenfalls (b) und/oder (c) und/oder (d). Es bildet die Ölphase der bei der Polymerisation vorliegenden Öl-in-Wasser-Emulsion. Als Ölphase sind prinzipiell alle Stoffe einsetzbar, die sich als Flüssigkeiten bei Temperaturen zwischen ihrem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt von Wasser in Wasser emulgieren lassen. Zu solchen Stoffen gehören alle Arten von Ölen, wie beispielsweise Pflanzenöle, tierische Öle, Mineralöle, Paraffine, Chlorparaffine, Fluorkohlenwasserstoffe und andere synthetische Öle. Typische Beispiele sind Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Erdnußöl, Sojaöl, Kerosin, Benzol, Toluol, Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, chlorierte Diphenyle und Silikonöle. Es können auch Öle mit hohem Siedepunkt als Kernmaterial dienen, z. B. Dibutylphthalat, Diisohexylphthalat, Dioctylphthalat, Alkyl-naphthalene, Dodecylbenzol, Terphenyl und partiell hydrierte Terphenyle. Außer den genannten überwiegend niedrigmolekularen öligen Stoffen können auch Polymere als Kern der Mikrokapseln bzw. als Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsion bei der Polymerisation eingesetzt werden, sofern sich die Polymerisate in Wasser emulgieren lassen. Diese Voraussetzung ist im allgemeinen dann erfüllt, wenn die Glas-temperatur der Polymeren unterhalb der Temperatur liegt, bei der die Polymerisate in Wasser emulgiert werden. Beispiele für solche Polymerisate sind Acrylsäureester, die sich von einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoholen ableiten, Ester der Methacrylsäure, die sich von einwertigen C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoholen ableiten, Copolymerisate von Styrol und Styrol-derivaten, wobei als Comonomere die genannten Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure verwendet werden, Polyester, Polyamide und Polycarbonate mit hydrophobem Charakter. Geeignet sind beispielsweise Polybutylacrylat, Polyethylhexylacrylat, Poly(styrol-co-n-butylacrylat) und kaltpolymerisiertes Poly(styrol-co-butadien). Als Ölphase können auch Mischungen mehrerer Öle bzw. Mischungen aus Ölen und den in Wasser emulgierbaren Polymerisaten verwendet werden. Die Ölphase kann außerdem gegebenenfalls noch Wirkstoffe enthalten, die darin löslich sind, z. B. Pharmaka, Enzyme, Farbstoffe, Komponenten für Toner, Tinten, Rostschutzmittel, Aufzeichnungsmaterialien, Katalysatoren, magnetische Sub-

stanzen oder Pflanzenschutzmittel. Die Ölphase, die die Monomeren und gegebenenfalls Wirkstoffe enthält, ist zu 20 bis 65, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% am Aufbau der Öl-in-Wasser-Emulsion beteiligt, die der Polymerisation unterworfen wird. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln benötigt man eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion. Um die Emulsionen zu stabilisieren, verwendet man Emulgatoren. Bevorzugte Emulgatoren für diesen Zweck sind wasserlösliche Polymere, die die Oberflächenspannung des Wassers von 73 mN/m üblicherweise auf 40 bis 70 mN/m senken und somit die Ausbildung geschlossener Kapselwände gewährleisten. Mit Hilfe von hochscherenden Rühraggregaten lassen sich mit diesen Polymeren Mikrokapseln mit Teilchengrößen von etwa 0,5 bis 100 µm Durchmesser herstellen. Mit weniger starkscherenden Rührern sind auch Mikrokapseln bis zu einem Durchmesser von 1000 µm herstellbar.

Ebenfalls zur Stabilisierung der Öl-in-Wasser-Emulsion bzw. der bei der Polymerisation entstehenden Öl-in-Wasser-Suspension setzt man Schutzkolloide ein. Bevorzugte Schutzkolloide sind Cellulosederivate wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Methylcellulose. Polyvinylpyrrolidon und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, Polyvinylalkohol und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate. Daneben sind auch Gelatine, Gummi arabicum, Xanthan, Natriumalginat, Pektine und Kasein einsetzbar. Die Schutzkolloide werden entweder allein oder auch in Form von Mischungen aus verschiedenen Schutzkolloiden in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Wasserphase der Emulsion.

Um die Stabilität der Emulsionen zu verbessern, können auch ionische Emulgatoren verwendet werden. Besonders wichtig kann hierbei die Mitverwendung ionischer Emulgatoren bei einem hohen Gehalt an Mikrokapseln in der Dispersion sein, weil es ohne einen zusätzlichen ionischen Stabilisator leicht zur Bildung von agglomerierten Mikrokapseln kommen kann. Als ionische Emulgatoren eignen sich vorzugsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, sulfonsäuregruppenhaltige, wasserlösliche Polymere wie Polymerisate durch Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat oder Sulfopropylmethacrylat sowie Polymerisate von N-(Sulfoethyl)-maleinimid, 2-Acrylamido-2-alkylsulfonsäuren, Styrolsulfonsäure und Vinylsulfonsäure. Außerdem eignen sich Naphthalinsulfonsäure und Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd sowie Kondensate aus Phenolsulfonsäure und Formaldehyd. Die ionischen Emulgatoren werden in der Regel in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase der Emulsion, zugesetzt. Die als Emulgatoren verwendeten Polymerisate von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren haben mittlere Molmassen von 500 bis 1 000 000, vorzugsweise 1000 bis 500 000.

Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu regeln, aus dem die Schale besteht, kann man bei der Polymerisation üblicherweise in Betracht kommende Molekulargewichtsregler oder Polymerkettenüberträger verwenden. Hierbei handelt es sich um öllösliche Verbindungen. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Mercaptane, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, n-Dodecylmercaptan, Mercaptobernsteinsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptoglycerin, Mercaptoessigsäure, Ester der Thioglykolsäure, wie Hexylthioglykolat, Mercaptoglykolsilane wie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyl-methyldimethoxysilan, Ether wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Tetrahydrofurfurylalkohol, Essigsäuretetrahydrofurfurylester, Alkohole wie Isopropanol, n-Butanol und n-Decanol und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Isopropylbenzol.

Als Regler verwendet man vorzugsweise Ester der Thioglykolsäure wie Ethylhexylthioglykolat und Hexylthioglykolat sowie Dodecylmercaptan. Die Mengen an Regler betragen, sofern Regler bei der Polymerisation eingesetzt werden, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren.

Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren. Hierfür können alle üblichen Peroxo- und Azoverbindungen in den üblicherweise eingesetzten Mengen, z. B. von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, verwendet werden. Bevorzugt sind solche Polymerisationsinitiatoren, die in der Ölphase oder in den Monomeren löslich sind. Beispiele hierfür sind t-Butylperoxyneodecanoat, t-Amylperoxyvalat, Dilauroylperoxid, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl)valeronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), Dibenzoylperoxid, t-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-t-butylhydroperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan und Cumolhydroperoxid. Bevorzugt eingesetzte Radikalstarter sind Di(3,5,5-trimethylhexanoyl)-peroxid, 4,4'-Azobisisobutyronitril, t-Butylperpivalat und Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat. Diese Initiatoren weisen in einem Temperaturbereich von 30 bis 100°C eine Halbwertszeit von 10 Stunden auf. Man kann auch wasserlösliche Polymerisationsinitiatoren einsetzen oder Kombinationen aus öllöslichen und wasserlöslichen Polymerisationsinitiatoren verwenden.

Die Polymerisation findet in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion statt. Diese Emulsion erhält man, indem man beispielsweise zunächst die Monomeren und den Polymerisationsinitiator sowie gegebenenfalls einen Polymerisationsregler und einen Emulgator in einem Öl löst und die so erhaltene Lösung in Wasser emulgiert. Die Ölphase kann außerdem gegebenenfalls noch einen Wirkstoff enthalten, z. B. ein Enzym. Man kann jedoch auch zunächst mindestens ein Öl in Wasser emulgieren und dann zur Emulsion die Monomeren und den Radikalstarter sowie die gegebenenfalls noch mit zu verwendenden anderen Hilfsstoffe wie Schutzkolloide oder Polymerisationsregler zugeben. Bei einer anderen Verfahrensvariante kann man auch das Öl und die Monomeren in Wasser emulgieren und anschließend nur noch den Polymerisationsinitiator zugeben. Die Ölphase kann dabei in allen Fällen gegebenenfalls noch vorhandene Inhaltsstoffe, z. B. Pharmaka oder Farbbildner enthalten. Da die Ölphase in der Emulsion möglichst vollständig mikroverkapselt werden soll, werden vorzugsweise nur solche Öle eingesetzt, deren Löslichkeit in Wasser nicht allzu groß ist. Die Löslichkeit sollte vorzugsweise 5 Gew.-% nicht übersteigen. Für eine vollständige Mikroverkapselung der Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsion ist es zweckmäßig, die Monomeren entsprechend ihrer Löslichkeit im eingesetzten Öl auszuwählen. Während die Monomeren im Öl im wesentlichen löslich sind, entstehen daraus bei der Polymerisation in den einzelnen Öltröpfchen unlösliche Polymere, die weder in der Ölphase noch in der Wasserphase der Öl-in-Wasser-Emulsion löslich sind und so an die Grenzfläche zwischen den Öltröpfchen und der Wasserphase wandern

und so das Wandmaterial bilden, das schließlich den öligen Kern der Mikrokapseln umhüllt.

Die Polymerisation der Öl-in-Wasser-Emulsion wird üblicherweise bei 20 bis 100, vorzugsweise bei 40 bis 90°C durchgeführt. Üblicherweise wird die Polymerisation bei Normaldruck vorgenommen, kann jedoch auch bei vermindertem oder erhöhtem Druck erfolgen, z. B. in dem Bereich von 0,5 bis 20 bar. Verfahrenstechnisch geht man in der Regel so vor, daß man eine Mischung aus Wasser, Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren, öligen Kernmaterialien mit gegebenenfalls darin gelösten Inhaltsstoffen, Radikalstartern und Monomeren mit einem schnellaufenden Dispergator auf die gewünschte Größe emulgiert und die stabile Emulsion unter Rühren auf die Zerfallstemperatur der Radikalstarter erhitzt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation kann dabei durch die Wahl der Temperatur und der Menge des Radikalstarters in bekannter Weise gesteuert werden. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur setzt man die Polymerisation zweckmäßigerweise noch für eine Zeit von 2 bis 6 Stunden fort, um den Umsatz der Monomeren zu vervollständigen. Vorzugsweise polymerisiert man Monomergemische, die

- (a) 45 bis 100 Gew.-% Acrylsäureanhydrid und/oder Methacrylsäureanhydrid und
- (b) 0 bis 55 Gew.-% Methylmethacrylat

enthalten.

Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der man während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches kontinuierlich oder periodisch erhöht. Dies geschieht mit Hilfe eines Programms mit ansteigender Temperatur. Die gesamte Polymerisationszeit kann zu diesem Zweck in mindestens zwei Perioden unterteilt werden. Die erste Polymerisationsperiode ist durch einen langsamen Zerfall der Radikalstarter gekennzeichnet. In der zweiten Polymerisationsperiode und gegebenenfalls in weiteren Polymerisationsperioden wird die Temperatur der Reaktionsmischung erhöht, um den Zerfall der Radikalstarter zu beschleunigen. Die Temperatur kann in einem Schritt oder in mehreren Schritten oder kontinuierlich in linearer oder in nichtlinearer Weise erhöht werden. Die Temperaturdifferenz zwischen Beginn der Polymerisation und dem Ende der Polymerisation kann bis zu 50°C betragen. Im allgemeinen beträgt diese Differenz 3 bis 40, vorzugsweise 3 bis 30°C. Bisher kann keine Erklärung dafür gegeben werden, weshalb die Anwendung eines Programms mit ansteigender Temperatur während der Polymerisation zu verbesserten Mikrokapseln gegenüber einer Polymerisation bei annähernd konstanter Temperatur führt. Es wird jedoch vermutet, daß die Ursache dafür in dem sehr komplexen Prozeß der Polymerisation mit gleichzeitiger Phasentrennung innerhalb der Mikrokapseln zu suchen ist.

Abhängig vom jeweils verwendeten System aus Monomeren und Ölphase können sich verschiedene, optimale Temperaturprogramme ergeben, die nicht vorhergesagt werden sondern mit Hilfe von Versuchen ermittelt werden müssen. Bei Anwendung eines Programms mit ansteigender Temperatur während der Polymerisation wird ein Radikalstarter in der ersten Polymerisationsperiode bei niedriger Polymerisationstemperatur nur langsam zerfallen. Weniger Radikale pro Zeiteinheit bedeuten aber den Start von nur wenigen Polymerketten, die deshalb ein hohes Molekulargewicht erreichen können. Ketten mit hohem Molekulargewicht sollten sehr schnell eine Phasentrennung vom öligen Kern zeigen. Dieses Verhalten einer schnellen Phasentrennung kann ungünstig für eine gleichmäßige Abscheidung des Wandmaterials der Mikrokapseln sein. Deshalb erscheint in vielen Fällen eine Regelung des Molekulargewichts durch Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern oder Kettenüberträgern sinnvoll.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können bei allen bekannten Anwendungen eingesetzt werden, bei denen Mikrokapseln durch Druck oder erhöhte Temperatur geöffnet werden und den zu schützenden Inhalt freisetzen. Mikroverkapselt werden können beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, Waschhilfsmittel, Entschäumer, Tinten, Parfüms, Lebensmittel, Enzyme, Flüssigkristalle, Farbmittel, Komponenten für Toner, Rostschutzmittel, Aufzeichnungsmaterialien, Katalysatoren, magnetische Substanzen, chemische Reaktanten, in Wasser nicht lösliche Feststoffe und bei allen Anwendungen zur kontrollierten Freisetzung des Kernmaterials der Mikrokapseln als Wirksubstanz durch Zerstörung ihrer Schale.

Zusätzlich zu den bekannten Methoden zur Öffnung bzw. Zerstörung der Schale der Mikrokapseln kann bei den erfindungsgemäßen Mikrokapseln die Zerstörung der Schale der Mikrokapseln durch Einwirkung von Basen vorgenommen werden. Beispiele für derartige Anwendungen sind mikroverkapselte Klebstoffe, mikroverkapselte Waschhilfsmittel und mikroverkapselte Entschäumer. Die mikroverkapselten Klebstoffe können beispielsweise dadurch aktiviert werden, daß man eine wäßrige Mikrokapseldispersion mit einer wäßrigen Base wie Natronlauge auf pH-Werte > 7, vorzugsweise > 9 einstellt und die alkalische Mikrokapseldispersion anschließend auf ein Substrat, z. B. Papier oder eine Folie, streicht. Man kann auch eine Mikrokapseldispersion auf ein Substrat streichen und erst später mit einer Base behandeln, um so den Haftklebstoff freizusetzen. Als Base kommen Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Ammoniak, Amine, Calciumhydroxyd und Bariumhydroxyd in Betracht. Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln, die in ihrem Kern einen zu schützenden Inhalt wie Klebstoffe oder Waschhilfsmittel enthalten, können auch zu einem System hinzugefügt werden, das schon einen alkalischen pH-Wert aufweist, beispielsweise Zementaufschlämmungen oder Waschlaugen.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln fallen bei dem erfindungsgemäßen Herstellverfahren in Form von Dispersionen mit einem Feststoffanteil von etwa 65-20, vorzugsweise 60-30 Gew.-% an. Diese Dispersionen können direkt angewendet werden oder man isoliert die Mikrokapseln aus den Dispersionen, beispielsweise dadurch, daß man die Dispersionen einer Sprühtrocknung unterwirft.

Die in den Beispielen angegebenen K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58—64 und 71—74 (1932) in 1%iger wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 25°C bestimmt.

## Beispiele

## Beispiel 1

## Alkalilösliche Mikro kapseln mit einem Klebharz als Kern

Eine Mischung aus

- 499 g Wasser
- 12,5 g Polyvinylpyrrolidon vom K-Wert 90
- 12,5 g Polyvinylalkohol (88% verseift, mittleres Molekulargewicht 128 000)
- 300 g eines Harzes aus Poly-n-butylacrylat ( $M_w = 15\ 000$ , Viskosität =  $25\text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $20^\circ$  nach DIN 53 019)
- 4 g Methylmethacrylat
- 3,5 g Methacrylsäureanhydrid
- 0,1 g t-Butylperpivalat

wird bei Raumtemperatur mit einer schnellaufenden Dissolverzscheibe für 20 Minuten dispergiert. Es entsteht eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion von Teilchen von  $1-60\ \mu\text{m}$  Durchmesser. Diese Emulsion wird unter Rühren mit einem Ankerrührer auf  $59^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Temperatur der Öl-in-Wasser-Emulsion wird dann innerhalb einer Stunde auf  $630$  und innerhalb von weiteren 3 Stunden auf  $80^\circ\text{C}$  erhöht. Anschließend wird abgekühlt. Die entstandene Mikro kapseldispersion besitzt einen Feststoffgehalt von 36,2%.

Man beschichtete eine Polyesterfolie mit dieser Dispersion und trocknete die Beschichtung bei Raumtemperatur. Die beschichtete Folie besitzt praktisch keine Klebrigkeit.

Ein Streifen der getrockneten Folie wurde für einige Stunden in eine wäßrige NaOH-Lösung von pH 12 getaucht und anschließend getrocknet. Die so behandelte, beschichtete Folie besitzt eine starke Klebrigkeit, die zeigt, daß sich die Mikro kapselwand aufgelöst hat. Die Klebrigkeit der alkalibehandelten Folie ist genauso groß, wie die einer Folie eines Vergleichsversuchs, bei dem das Butylacrylatharz ohne weitere Hilfsstoffe in einer Polyvinylalkohollösung dispergiert und danach auf die Folie beschichtet wurde.

## Beispiel 2

## Alkalilösliche Mikro kapseln mit einem Silikonöl als Kern

Eine Mischung aus

- 237,5 g Wasser
- 6,25 g Polyvinylpyrrolidon vom K-Wert 90
- 6,25 g Polyvinylalkohol (88% verseift, mittleres Molekulargewicht 128 000)
- 150 g eines Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von  $230\text{ mPa} \cdot \text{s}$  (gemessen bei  $20^\circ\text{C}$ ),
- 2 g Methylmethacrylat
- 1,75 g Methacrylsäureanhydrid
- 0,05 g t-Butylperpivalat

wird bei Raumtemperatur mit einer schnellaufenden Dissolverzscheibe für 20 Minuten dispergiert. Es entsteht eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion von Teilchen von  $2-8\ \mu\text{m}$  Durchmesser. Diese Emulsion wird unter Rühren mit einem Ankerrührer auf  $59^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Temperatur der Öl-in-Wasser-Emulsion wird dann innerhalb einer Stunde auf  $63^\circ$  und innerhalb von weiteren 3 Stunden auf  $80^\circ\text{C}$  erhöht. Anschließend wird abgekühlt. Die entstandene Mikro kapseldispersion besitzt einen Feststoffgehalt von 38,2%.

## Beispiel 3

## Alkalilösliche Mikro kapseln mit einem Klebharz als Kern

Eine Mischung aus

- 499 g Wasser
- 12,5 g Polyvinylpyrrolidon vom K-Wert 90
- 12,5 g Polyvinylalkohol (88% verseift, mittleres Molekulargewicht 128 000)
- 300 g eines Harzes aus Poly-n-butylacrylat ( $M_w = 15\ 000$ , Viskosität =  $25\text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $20^\circ$  nach DIN 53 019)
- 7,5 g Methacrylsäureanhydrid
- 0,1 g t-Butylperpivalat

wird bei Raumtemperatur mit einer schnellaufenden Dissolverzscheibe für 20 Minuten dispergiert. Es entsteht eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion von Teilchen von  $1-80\ \mu\text{m}$  Durchmesser. Diese Emulsion wird unter Rühren mit einem Ankerrührer auf  $59^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Temperatur der Öl-in-Wasser-Emulsion wird dann innerhalb einer Stunde auf  $630$  und innerhalb von weiteren 3 Stunden auf  $80^\circ\text{C}$  erhöht. Anschließend wird abgekühlt. Die entstandene Mikro kapseldispersion besitzt einen Feststoffgehalt von 38,5%.

Beschichtet man eine Polyesterfolie mit dieser Dispersion und trocknet die so beschichtete Folie bei Raum-

temperatur, so ist die Beschichtung nicht klebrig.

Ein Streifen der getrockneten beschichteten Folie wurde für fünf Minuten in eine wäßrige NaOH-Lösung von pH 12 getaucht und anschließend getrocknet. Die so behandelte, beschichtete Folie besitzt eine starke Klebrigkeit, die zeigt, daß sich die Mikrokapselwand aufgelöst hat.

#### Patentansprüche

1. Mikrokapseln, die aus einem Kern und einer Schale aus einem Polymerisat aufgebaut sind, wobei der Kern mindestens ein in Wasser emulgierbares Öl enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Polymerisieren von öllöslichen Monomergemischen, die
  - (a) 1 bis 100 Gew.-% Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, 4-Vinylbenzoesäureanhydrid, gemischte Carbonsäureanhydride, Mischungen der genannten Anhydride und/oder mehr als 40 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,
  - (b) 0 bis 99 Gew.-% mindestens eines von den Monomeren der Gruppe (a) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
  - (c) 0 bis 80 Gew.-% an vernetzend wirkenden Monomeren, die mindestens zwei monoethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen, und
  - (d) 0 bis 20 Gew.-% wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere
 enthalten, in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren, wobei man gegebenenfalls während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches kontinuierlich oder periodisch erhöht.
2. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man öllösliche Monomergemische, die
  - (a) 1 bis 100 Gew.-% Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, 4-Vinylbenzoesäureanhydrid, gemischte Carbonsäureanhydride, Mischungen der genannten Anhydride und/oder mehr als 40 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,
  - (b) 0 bis 99 Gew.-% mindestens eines von den Monomeren der Gruppe (a) verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
  - (c) 0 bis 80 Gew.-% an vernetzend wirkenden Monomeren, die mindestens zwei monoethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen, und
  - (d) 0 bis 20 Gew.-% wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere
 enthalten, in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert, wobei man gegebenenfalls während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches kontinuierlich oder periodisch erhöht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Monomergemische polymerisiert, die
  - (a) 45 bis 100 Gew.-% Acrylsäureanhydrid und/oder Methacrylsäureanhydrid und
  - (b) 0 bis 55 Gew.-% Methylmethacrylat
 enthalten.
4. Verwendung der Mikrokapseln nach Anspruch 1 zur kontrollierten Freisetzung des Kernmaterials der Mikrokapseln als Wirksubstanz durch Zerstörung ihrer Schale.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zerstörung der Schale der Mikrokapseln durch Einwirkung von Basen vorgenommen wird.

- Leerseite -